Aus dem chemischen Institut der Universität Bonn

Beiträge zur Kenntnis der 3-Oxyflaveniumsalze

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften

vorgelegt der

Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität
zu Bonn

von

Alfred Ruete
aus Marburg

Bonn 1939
DRUCKEREI BAUER MARBURG A.L.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. W. Dilthey, möchte ich an dieser Stelle herzlich für die Ratschläge, die er mir bei der Abfassung vorliegender Arbeit zuteil werden ließ danken.

Tag der mündlichen Prüfung: 15. September 1939

Meinen Eltern

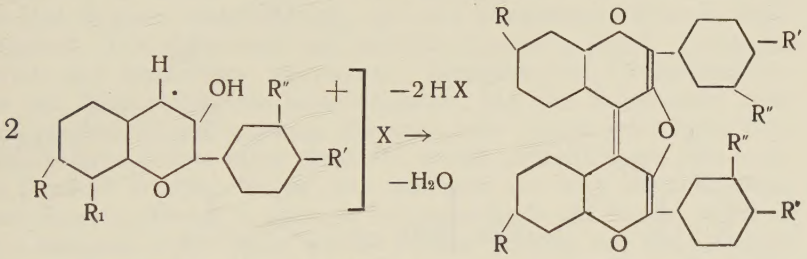
Inhalt.

Seite

I. Methoxy-diflavylenoxyde 5
II. Benzoflavenoxyde 6
III. Aethylenoxde als organische Basen 13
IV. Zusammenfassung des theoretischen Teils 20
Experimenteller Teil 20
Lebenslauf 32

I. Methoxy-diflavylenoxyde.

Vor einigen Jahren haben W. Dilthey und W. Höschen[1] zeigen können, daß in 3-Stellung hydroxylierte Flaveniumsalze, zum Beispiel (A), beim Kochen in Acetanhydrid mit trockenem Kalium- oder Natriumacetat unter Wegnahme der Säure, Wasserabspaltung und Verdoppelung der Molekülgröße, in Diflavylenoxyde übergehen:

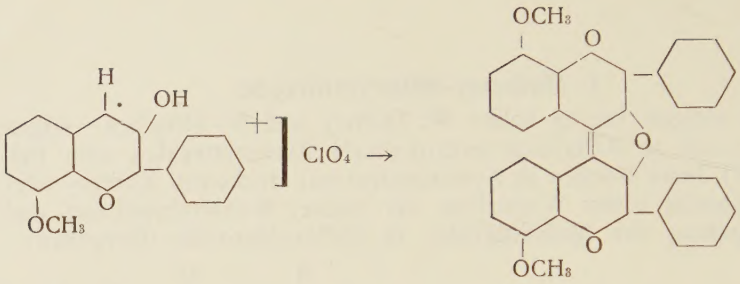


A B

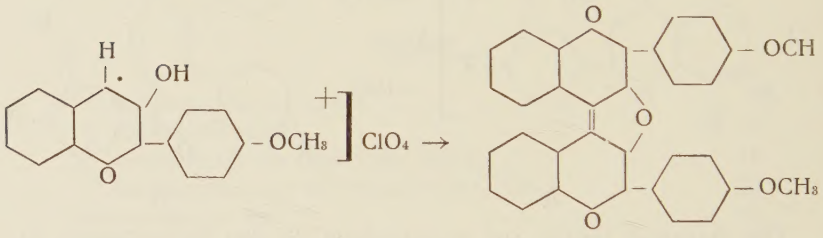
Die Reaktion wurde auf verschiedene, in den Benzolkernen hydroxylierte Flaveniumsalze übertragen, und so verschiedene Diflavylenoxyde erhalten, die an Stelle von R, R′, R″ acetylierte Hydroxylgruppen trugen. Dem hydroxylfreien Grundkörper (R, R′, R″ = H) kam also die empirische Formel $C_{30}H_{18}O_3$ zu. Größenordnungsgemäß fiel dieser Stoff in seiner Zusammensetzung mit Naturstoffen zusammen, die von G. Hesse[2] und gleichzeitig von H. Brockmann[3] und R. Haase aus Drachenblut isoliert wurden.

Für den Hauptfarbstoff — Dracocarmin — nimmt Hesse die Bruttoformel $C_{31}H_{26}O_5$ an, während ein zweiter Farbstoff — Dracorubin — in einer zweiten Mitteilung von Brockmann und Haase[4] mit der empirischen Formel $C_{32}H_{24}O_5$ belegt wird. Würde man in Formel (B) zum Beispiel zwei Methoxygruppen einführen, so käme man zu $C_{32}H_{22}O_5$, einer Formel, die mit der für Dracorubin bis auf zwei H-Atome identisch wäre. Da Dracorubin bei einigen Reaktionen Anklänge an ein Diflavylenoxyd aufweist, wurden einige Methoxydiflavylenoxyde hergestellt, und zwar aus 8-Methoxy-3-oxyflaveniumperchlorat (I) das 8,8-Dimethoxy-4,4-diflavylen-3-oxyd (I a), aus 4′-Methoxy-3-oxy-flaveniumperchlorat (II) das Diflavylenoxyd (IIa).

1) W. Dilthey u. W. Höschen, J. pr. Ch. 138, 145. (1933).
2) G. Hesse, Ann. 524, 14. (1936).
3) H. Brockmann u. R. Haase, Ber. 69, 1950. (1936).
4) H. Brockmann u. R. Haase, Ber. 70, 1733 (1937).



I Ia

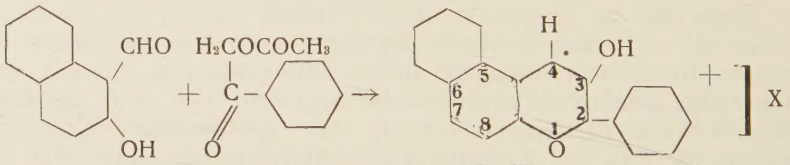


II IIa

Da beide Diflavylenoxyde jedoch andere Eigenschaften aufwiesen als Dracorubin und Diflavylenoxyde mit Methoxygruppen in anderen Stellungen nicht so leicht zugänglich erschienen, wurden diese Versuche nicht fortgeführt.

II. Benzoflavenoxyde.

Zwecks näherer Untersuchung des eigenartigen Reaktionsverlaufes, der bei der Bildung der Diflavylenoxyde statthat, wurde versucht, das aus 2-Oxy-1-naphtaldehyd und ω-Acetoxy-acetophenon leicht erhältliche 5,6-Benzoflavenium-perchlorat (III) in ein Difla-

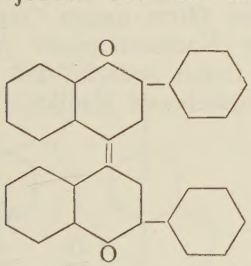


III

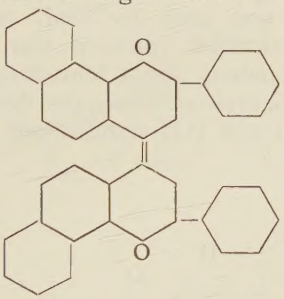
vylenoxyd zu verwandeln. Obwohl genau so verfahren wurde, wie bei der Herstellung der Diflavylenoxyde üblich, das heißt durch Behandeln von (III) in Eisessig oder Acetanhydrid mit Zusatz von

Alkaliacetat bei verschiedenen Temperaturen das Diflavylenoxyd zu bereiten versucht wurde, so gelang dieses doch in keinem Fall. Es wurde überhaupt kein unbedingt farbiges Reaktionsprodukt erhalten — Diflavylenoxyde sind stets tief rot —.

Obwohl ganz deutlich eine Umsetzung eintrat, und zwar mit umso besserer Ausbeute, je tiefer die Temperatur gehalten wurde (Zimmertemperatur gab das beste Resultat), so konnte es sich doch um kein Diflavylenoxyd handeln, da der Körper nach dem Umkristallisieren aus Toluol farblos war, und zweitens, der Analyse nach, ein Mol Wasser mehr enthielt, als dem erwarteten Diflavylenoxyd entsprach. Die Rohformel war nämlich $C_{19}H_{12}O_2$ bezw. $C_{38}H_{24}O_4$ anstatt des erwarteten $C_{38}H_{22}O_3$. Bezüglich der Farberscheinungen der Verbindung war bemerkenswert, daß das Rohprodukt stets eine rein rote Farbe aufwies, die aber beim Liegen oder beim Umkristallisieren immer mehr verblaßte, sodaß schließlich ein rein weisses Produkt erhalten wurde, das nunmehr nur noch beim Erhitzen (rote Schmelze) oder in warmen Lösungsmitteln rot wurde, während die Lösungen in der Kälte wieder farblos wurden und die Substanz dann in farblosen Kristallen wiedergaben. Es bestand somit die Möglichkeit, von der Substanz farblose (kalte) und rote (heiße) Lösungen herzustellen, aber nicht sie wieder in eine rote, feste Form zurückzuverwandeln, in der sie ursprünglich augenscheinlich vorhanden war. Der Körper schien daher hiernach und auch seines hohen Schmelzpunktes (275°) wegen in die Reihe der Aethylene zu gehören, bei denen solche Farberscheinungen zu beobachten sind. So ist zum Beispiel das von A. Schönberg und S. Nickel[5] dargestellte Diflavylen (C) vom Schmp. 224° bei Raumtemperatur gelb, in der Wärme jedoch rot und in der Schmelze sogar blutrot und das



C

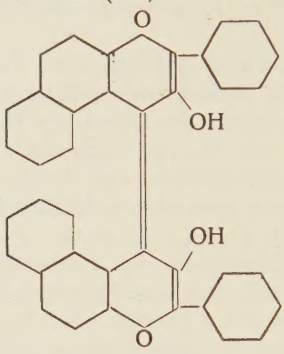


D

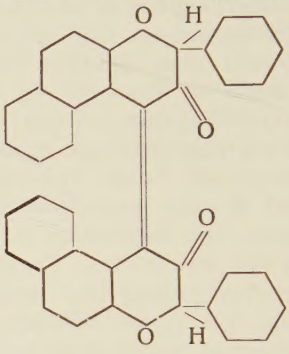
von A. Schönberg, H. Kaltschmitt und H. Schulten[6] beschriebene Di-7, 8-benzo-flavylen (D) sogar rot bei gewöhnlicher Temperatur.

5) A. Schönberg u. S. Nickel, Ber. 64, 2324 und 2326 (1931).
6) A. Schönberg, H. Kaltschmitt u. H. Schulten, Ber. 66, 249 (1933).

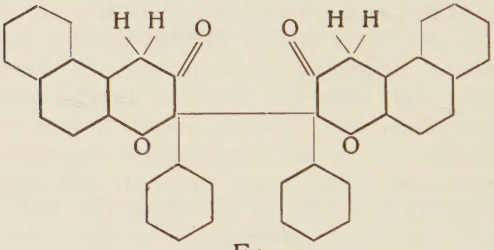
Die einfachste Annahme wäre daher gewesen, den Reaktionsprodukten aus (III) die Formel (Ea) (oder Transform) zu erteilen.



Ea



Eb

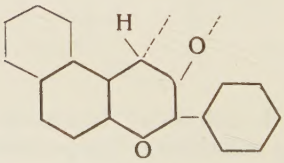


Ec

wobei dann Uebergang in (Eb) oder Formeln mit Verknüpfung in α-Stellung zum Beispiel (Ec) oder andere möglich erschienen.

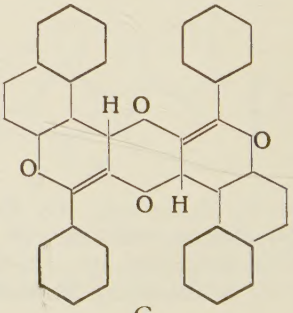
Da nun aber der Stoff auch in der Hitze gegen Oxydationsmittel ziemlich resistent war, und der Nachweis einer Aethylendoppelbindung somit fehlschlug, wurde daran gedacht, daß sich das durch Säurewegnahme aus dem Salz entstehende Radikal (F) auch in der Form (G) stabilisieren könnte.

2



F

→



G

Die Stellung der H-Atome und damit auch die Lage der Doppelbindungen bleibt dabei willkürlich.

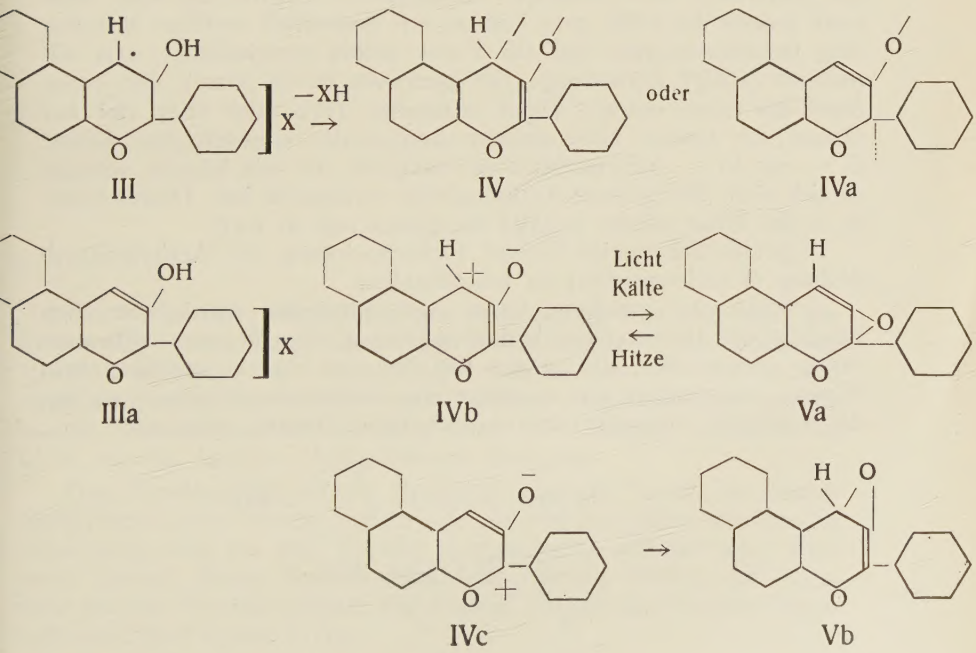
Alle diese Formeln wurden diskutiert in der Annahme, daß unbedingt eine Dimerisierung stattgefunden haben müsse. Zwischen den Formeln (G) und (E) sollte durch Reaktionen entschieden werden.

Für die Formel (G) sprach der Umstand, daß Säuren mit größter Leichtigkeit und quantitativ die Salze des einfachen Benzoflavens zurückgaben. Mit Ueberchlorsäure erhielt man leicht das Perchlorat (III) vom Schmelzpunkt 258°, das sich auch im Mischschmelzpunkt nicht von dem Ausgangsperchlorat unterschied.

Mit Formel (E) war dieses Verhalten unvereinbar.

Andererseits schien die Diketonnatur (Eb) dadurch gesichert, daß es gelang, ein gut kristallisierendes, orangegelbes Dinitrophenylhydrazon mit zwei Hydrazinresten vom Schmelzpunkt 316° zu erhalten.

Ueberraschenderweise ergab nun aber die Molekulargewichtbestimmung dieses Dinitrophenylhydrazons ein einfaches Molekulargewicht!



Daraufhin wurden nun die alten, in Kampher vorgenommenen Molekulargewichtbestimmungen des farblosen Stoffes, die ein doppeltes Molekulargewicht vorgetäuscht hatten, nachgeprüft, und nun in Nitrobenzol kryoskopisch einfache Molekulargewichte erhalten.

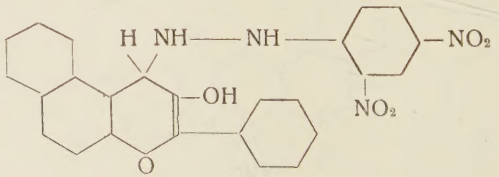
Der Stoff vom Schmelzpunkt 275° kann somit nichts anderes sein, als ein intramolekulares Stabilisierungsprodukt des zunächst entstandenen roten Stoffes und zwar in der Form eines Aethylenoxydes.

Je nach der Formel des Salzes wird man dem zunächst entstehenden roten Körper, der sich auch aus dem farblosen Aethylenoxyd durch Erhitzen in Lösung zurückbildet, die Formel eines Diradikales (IV) oder (IVa) beilegen. In dem Aethylenring muß besonders große Spannung vorhanden sein, da zu der jedem derartigen Dreiring zugehörigen natürlichen Spannung, noch das durch die Doppelbindung an einem der am Ring beteiligten C-Atome bedingte Spannungsmoment hinzukommt, wodurch das Aufklappen zum Radikal begünstigt sein könnte.

Eine solche Radikalformel würde nun zwar einen farbigen Stoff voraussetzen, derselbe müßte aber wohl nur gelb sein, würde jedenfalls kaum rot sein können. Als Radikal müßte der Stoff ferner gegen Sauerstoff zum mindesten in der Hitze empfindlich sein. Man kann jedoch die heiße rote Lösung mit Sauerstoff mehrere Minuten lang beschicken, ohne daß die Farbe sofort verschwindet; erst allmählich erfolgt Zersetzung. Infolgedessen ist es besser, den roten Stoff als einen inneren Dipol anzusehen (IVb oder IVc), der auf Grund der beiden heteropolaren koordinativ ungesättigten Atome C — und O —, hauptsächlich des ersteren, rot sein könnte, solange er sich nicht ins farblose Aethylenoxyd verwandelt hat. Dieses könnte in der Hitze wieder in (IV) übergehen und so fort.

Eigentümlicherweise scheint Lichteinwirkung die Aethylenoxydbildung (Farbloswerden) zu beschleunigen.

Infolge der Annahme dieses Aethylenoxydes wurde das oben beschriebene Dinitrophenylhydrazon einer Kohlen-Wasserstoffbestimmung unterworfen, die zeigte, daß bei der Hydrazonbildung kein Wasser ausgetreten war, sondern eine Additionsverbindung vorlag, der vielleicht folgende oder eine ähnliche Formel zukommt:

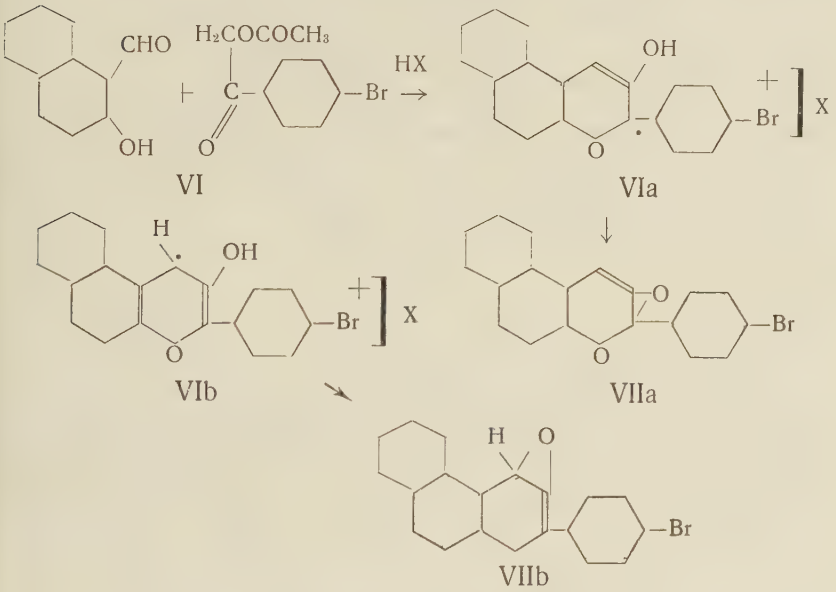


Vc

Dieses Dinitrophenylhydrazon ließ sich auch direkt aus dem Perchlorat gewinnen.

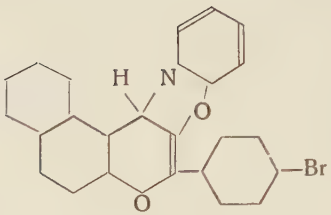
Es erklären sich so auch einige andere Additionsreaktionen wie zum Beispiel die Anlagerung von Wasser, Ammoniak, Pyridin, Piperidin, Produkte, die besonders gut bei dem Monobromderivat des Äthylenoxydes zu fassen waren.

Das Bromprodukt wurde auf folgende Weise erhalten:

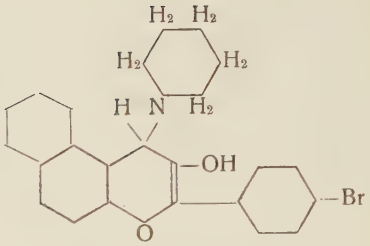


Der Verlauf der Umsetzung war ganz analog demjenigen bei der bromfreien Verbindung, auch hier wurde zunächst ein rosarotes Produkt erhalten, das etwas länger haltbar war als das andere, aber doch nicht in seinem roten Zustand umkristallisiert werden konnte, sondern hierbei und auch sonst beim Liegen, besonders im Licht, in das farblose Äthylenoxyd überging.

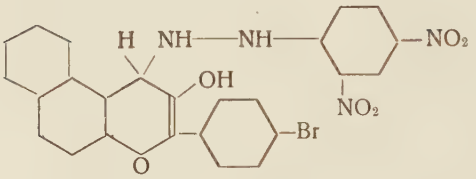
Das Pyridinaddukt dieses Brom-äthylenoxyds konnte in kristalliner Form (lange weiße Nadeln) gefaßt und analysiert werden. Es ergab sich, daß ein Mol Pyridin aufgenommen worden war. Vielleicht besitzt dieses Pyridinaddukt die Formel (VIIc), das ebenfalls gefaßte Piperidinaddukt die Formel (VIId), das Dinitrophenylhydrazon die Formel (VIIe):



VIIc



VIId

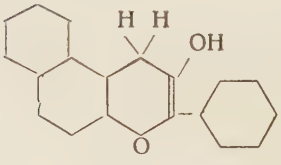


VIIe

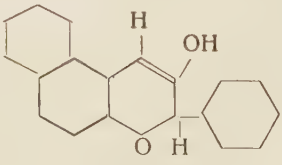
Reduktionsprodukte der Flavenoxyde.

Das Aethylenoxyd (V) ist leicht reduzierbar. Seine orangerote Lösung in Ameisensäure wird durch Zinkstaub augenblicklich entfärbt.

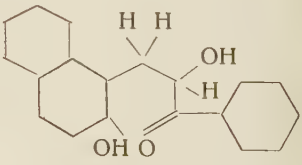
Das mit Wasser gefällte, aus Alkohol in langen, weißen Nadeln erhältliche Reduktionsprodukt könnte, der Analyse nach, das dem Carbinol zu Grunde liegende Oxy-flaven $C_{19}H_{14}O_2$ sein, dem dann die Formel (Vd) oder (Ve) zukommen würde. Hierfür würde sprechen, daß es auch durch Reduktion des Perchlorats (III) oder (IIIa) mit Zinkstaub in Eisessig erhalten wird.



Vd



Ve



Vf

Eigentümlicherweise löst sich dieses Reduktionsprodukt in konzentrierter Schwefelsäure zunächst wenig gelblich, aber mit sehr lebhafter grüner Fluoreszenz. Unter Erhaltung der Fluoreszenz

wird die Lösung von der Oberfläche her (also wohl durch Oxydation) allmählich immer tiefer braunrot. Sie nimmt also nicht die durchaus haltbare gelbe Farbe (mit grüner Fluoreszenz) wieder an, die dem Aethylenoxyd in konzentrierter Schwefelsäure eigentümlich ist.

Vorbehaltlich einer genaueren Untersuchung wäre hier zu schliessen, daß entweder die Rückoxydation einen ganz anderen Weg nimmt, oder es müßte dem Reduktionsprodukt doch eine andere Formel zukommen; die Formel sei daher nur als vorläufig betrachtet. Dieses umso mehr, als die Reduktion des Aethylenoxyds (Va) oder (Vb) in heißem Eisessig mit Zinkstaub ein Reduktionsprodukt hervorbringt, das sich von (Vd) oder (Ve) durch einen Mehrgehalt von 1 Mol Wasser unterscheidet, aber dennoch zu ihm in keiner Beziehung steht, da es mit konzentrierter Schwefelsäure eine schöne, intensive, fluoreszenzlose, veilchenblaue Halochromie gibt, die sich auch mit der Zeit als haltbar erweist. Derartige Unterschiede machen es unmöglich, dem letztgenannten Produkt die Formel (Vf) zuzuweisen, wie es der Analyse nach wohl möglich wäre.

Das unterschiedliche Verhalten des Aethylenoxyds (Va oder b) bei der Reduktion in Ameisensäure oder Eisessig ist nicht zufällig. Es findet sich auch bei seinem Bromderivat (VIIa od. b) wieder. Das Reduktionsprodukt in Ameisensäure mit Zink schmilzt bei 169° und gibt mit konzentrierter Schwefelsäure auch zunächst eine grüne Fluoreszenz, während die Lösung erst mit der Zeit rot wird. Das Reduktionsprodukt mit Eisessig hingegen, liefert mit konzentrierter Schwefelsäure eine intensive, rotviolette Halochromie und ist in Natronlauge mit gelber Farbe löslich.

III. Aethylenoxyde als organische Basen.

Echte Basen, worunter wasserlösliche Basen mit Hydroxylionen verstanden seien, gibt es bekanntlich in der organischen Chemie nur sehr wenige. In einigen Fällen können solche Basen zwar in wässeriger Lösung nachgewiesen oder vermutet werden, in den wenigsten Fällen gelingt jedoch ihre einwandfreie Isolierung.

Die weitaus größte Zahl der organischen Basen sind Anhydrobasen, die bei der Salzbildung nicht zuerst durch Aufnahme von Wasser in die echten Basen übergeführt werden müssen, um aus ihnen dann mit Säuren die Salze zu erhalten, sondern die Säure direkt unter Salzbildung zu addieren vermögen. Diese salzbildende Fähigkeit mit Säuren kann vorliegen, ohne daß eine basenbildende Fähigkeit durch Anlagerung von Wasser vorhanden sein muß.

In weitaus der Mehrzahl aller Fälle läßt sich daher die Basizität

einer Anhydrobase nicht durch die Hydroxylionenkonzentration in wässeriger Lösung bestimmen, vielfach ist gar keine Löslichkeit in Wasser vorhanden, sondern nur ermessen an der Beständigkeit der Salze, die sie mit Säuren zu liefern vermag. Die Zahl solcher Anhydrobasen, die mit Säuren auf dem Wege der Anlagerung Salze bilden können, ist außerordentlich groß. Es sei ein kurzer Ueberblick gegeben, begonnen mit den Anlagerungssalzen, die aus Aminen mit Säuren entstehen. Zum Beispiel

$$R_3N + HX \rightarrow R_3NH\ ]\ X.$$

Erhalten werden Ammoniumsalze, deren Oniumsalznatur sowohl durch die koordinative Absättigung der N-Atome, als auch der eventuell vorhandenen Alkylreste gesichert ist, wobei die Ladung mit dem H-Atom der Säure

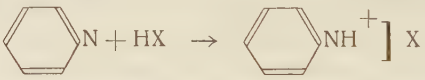
$$H_3C-NH_2H^{+}\ ]\ X \quad \text{oder} \quad H_3C^{+}-NH_3\ ]\ X$$

dem C-Atom des Alkylrestes verbunden sein mag, beziehungsweise die allgemeine Formel

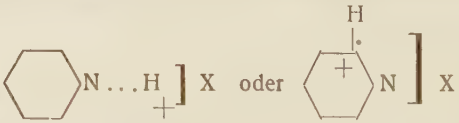
$$H_3C-NH_3^{+}\ ]\ X$$

Geltung hat.

Bei Pyrideniumbasen verläuft die Salzbildung ebenso; das Proton der Säure wird vom N-Atom koordinativ eingelagert,

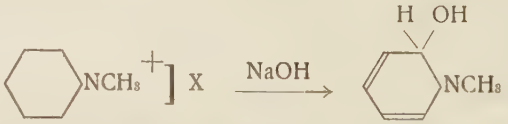


wobei die allgemeine Formel in die beiden Formeln



aufzulösen wäre.

Daß die letzte voll berechtigt ist, ergibt sich aus dem Verhalten des N-Methylpridiniumsalzes, das durch Anlagerung von CH_3X entsteht; es liefert mit Akalien



nämlich nicht die echte Base, sondern ein Pyridanol, das als Pseudobase funktioniert.

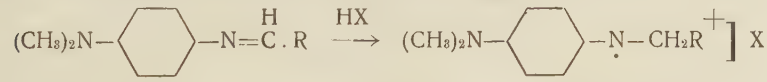
Pyridiniumsalze sind somit Carbeniumsalze, das heißt Anlagerungssalze, die durch Addition der Säure an die =C=N-Gruppe

entstehen, wobei das Proton zum Stickstoffatom in koordinative Bindung tritt, der Säurerest aber vom Kohlenstoffatom (α oder γ) ionoid gebunden wird. So lassen sich die Farberscheinungen bei diesen Salzen zwanglos deuten.

Pyridiniumsalze werden daher besser als Pyrideniumsalze bezeichnet, da sie ein koordinativ ungesättigtes heteropolares Kohlenstoffatom enthalten.

Die Iminogruppe, die das Proton aufnimmt, braucht nicht immer mit dem Kohlenstoffatom, das heteropolar wird, direkt verbunden zu sein, sie kann zum Beispiel durch einen Benzolkern von ihm getrennt sein:

ein Schema, nach dem sich zahlreiche Farbstoffe bilden (Fuchsonimin → Fuchsinsalz). Bedingung ist lediglich, daß das Kohlenstoffatom, welches heteropolar werden soll, genügend stark positiviert ist gegenüber dem Stickstoffatom, welches das Proton aufzunehmen hat. Wäre es umgekehrt, das heißt, wäre das Stickstoffatom stärker positiviert als das Kohlenstoffatom, müßte die Salzbildung die umgekehrte Form haben. Dieses ist zum Beispiel der Fall bei der Schiffschen Base aus Dimethylamino-anilin, die denn auch mit Säuren tieffarbige Azeniumsalze liefert:



In beiden Fällen liegt hier also eine Salzbildung an einer Doppelbindung zwischen C- und N- vor.

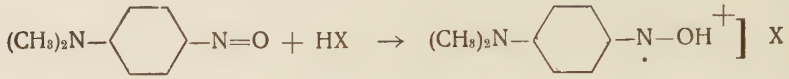
Als Beispiel für eine Salzbildung an -N=N- sei auf zahlreiche tieffarbige Azo-farbstoffsalze verwiesen[7], wie

bei denen die Säure von der Azogruppe nichtionoid-ionoid aufgenommen wird. Das eine Stickstoffatom nimmt das Proton auf,

7) Siehe zu diesem Abschnitt: R. Wizinger, „Organische Farbstoffe". Ferner: W. Dilthey u. R. Wizinger, J. pr. Chem. (2) 118. 301 (1928), sowie die unter R. Wizingers Leitung entstandene Dissertation von Max Heilmann, Bonn 1937.

das andere wird heteropolar mit einer Koordinationslücke, es bilden sich Azeniumsalze.

Als Azeniumsalze sind auch die Salze des Nitroso-dimethylanilins aufzufassen, bei denen nachgewiesenermaßen das Proton nicht von der Dimethylaminogruppe,



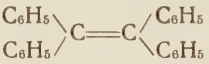
sondern vom Sauerstoff aufgenommen wird.

Auch zwei Kohlenstoffatome (Aethylenbindung) können zur Salzbildung mit Säuren Anlaß geben.

Im Allgemeinen addiert sich Säure an ein Aethylen beiderseits unpolar, also ohne Salzbildung,

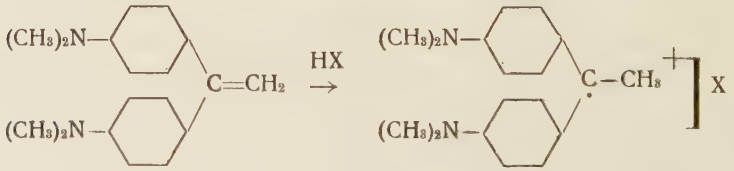
$$H_2C{=}CH_2 + HBr \rightarrow H_3C{-}CH_2Br$$
$$H_2C{=}CH_2 + HOSO_3H \rightarrow H_3C-CH_2OSO_3H$$

wobei die Addukte Estercharakter haben. Auch bei phenylierten Aethylenen ändert sich nichts bezüglich der Natur der Addukte, obwohl die Additionsfähigkeit abnimmt.

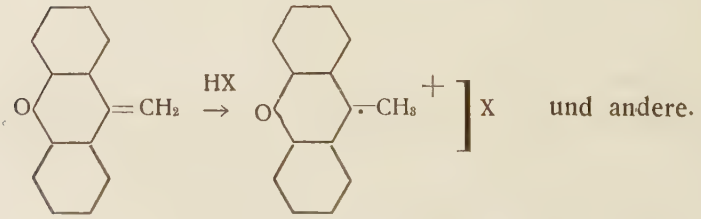


zeigt nur noch sehr geringe Additionsfähigkeit.

Wenn aber die eine Seite positiviert wird, während die andere negativiert bleibt, dann erfolgt nichtionoid-ionoide Säureanlagerung, die zu recht beständigen Salzen führen kann, zum Beispiel



Methylcarbeniumsalz



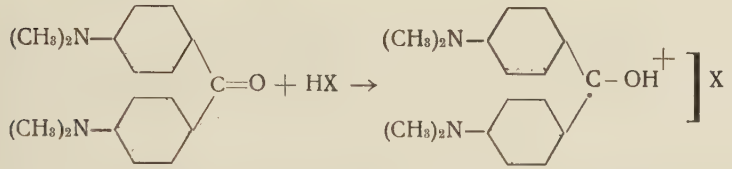
Methylxantheniumsalz.

Was für eine Aethylenlücke gilt, gilt auch für eine C=O-Gruppe. Sie addiert wohl immer so,

$$=C=O + HX \rightarrow =C-OH\ ]\ X^{8}$$

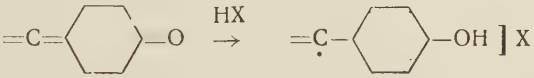
daß das Proton nichtionoid (koordinativ) am Sauerstoff gebunden wird, während ihr Kohlenstoffatom ionoid wird. Dieses geschieht umso leichter, je stärker der elektrische Gegensatz zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff ausgeprägt ist, das heißt, je stärker positiviert das Kohlenstoffatom ist.

Zum Beispiel



Die Salzbildung erfolgt umso leichter, je stärker der Dipol $=\overset{+}{C}\text{-}\overset{-}{O}-$ ausgeprägt ist

Ebenso wie bei der =C N-Gruppe ist es hier nicht erforderlich, daß die Atome -C und -O, die bei der Salzbildung mitwirken, miteinander verbunden sind. Sie können zum Beispiel durch einen Phenylkern voneinander getrennt sein.



Fuchsone, Violone und andere Anhydrobasen geben Salze durch direkte Anlagerung von Säure, obgleich sie durch vier Kohlenstoffatome voneinander getrennt sind. Auch hier kann im chinoiden Körper ein mehr oder weniger deutlicher Dipol

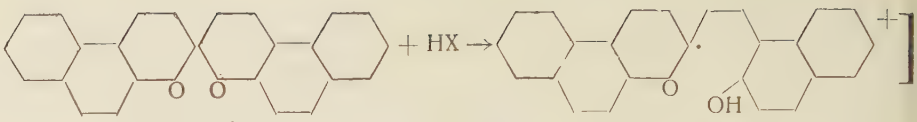
vorhanden seien.

Besonders interessant ist die Salzbildung bei den Spirodinaphtopyranoläthern [10], die — selbst farblos — leicht tiefblaue Salze geben.

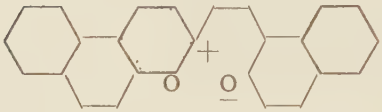
8) P. Pfeiffer, „Organische Molekülverbindungen", 2. Auflage, Stuttgart 1927.

9) W. Madelung, J. pr. Chem. (2) 114, 1 (1926).

10) A. Löwenbein u. W. Katz, Ber. 59, 1377 (1926). — R. Dickinson und M. Heilbron, Journ. chem. Soc. 1927, 14. — W. Dilthey, C. Berres, E. Hölterhoff u. H. Wübken, J. pr. Chem. (2) 114, 179 (1926). Der Name „Spiropyrane" ist nicht glücklich gewählt, da es sich nicht um Pyrane, sondern um Anhydride von Phenol-Pyranolen handelt. Es liegt die Oxydationsstufe eines Pyranols vor.



Kalt: farblos. ↓ ↑

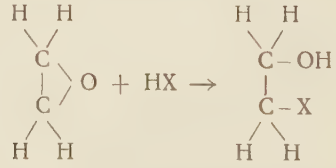


Heiß: blau.

Der eine sauerstoffhaltige Ring spaltet sich hierbei also auf, das Proton wird vom Sauerstoff aufgenommen, während das Kohlenstoffatom ionoid wird und den negativen Rest in zweiter Sphäre beläßt. Die blaue Farbe beruht auf dem koordinativ ungesättigten, heteropolaren Kohlenstoffatom.

Eigenartig ist nun, daß sich der Ring des farblosen Pyranoläthers auch bei Temperaturerhöhung in einem Lösungsmittel öffnet, wobei dann tiefblaue Farbe auftritt, die aber beim Erkalten wieder zurückgeht (der Ring schließt sich wieder). Es ist somit hier ein Dipol in der Hitze vorhanden. Die Farbe beruht auf den beiden koordinativ ungesättigt heteropolaren Kohlenstoff- und Sauerstoffatomen (vorwiegend auf ersterem), die Farbe ist ein wenig tiefer als bei den Salzen mit Säuren. Da sie bei Gegenwart von Piperidin, — das sich erfahrungsgemäß gern einlagert — nicht auftritt, ist die Annahme einer chinonartigen Umlagerung bei dem Farbauftreten nicht wahrscheinlich.[11]

Diesen Anhydrobasen, besonders den Spiropyranoläthern, treten nun als neue organische Basen solche Aethylenoxyde an die Seite, in denen eines der beiden, zum Aethylenoxydsystem gehörenden Kohlenstoffatome, gegenüber dem anderen stärker positiviert ist. Ist dieses nicht der Fall, so addiert

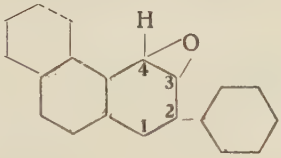


das Aethylenoxyd zwar auch leicht alle möglichen Stoffe, unter anderem auch HX, aber unter Bildung unpolarer Halogenhydrine. Auch wenn es dadurch, daß es aus $MgCl_2$ bei Gegenwart von Was-

11) Vergl. W. Dilthey u. R. Wizinger, Ber. 59, 1856 (1926).

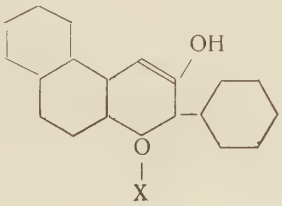
ser $Mg(OH)_2$ abscheidet, starkes Aufnahmevermögen von HCl zeigt, so sind doch die entstehenden Halogenhydrine keine Salze, sondern Ester.

In einem Benzoflavenoxyd der vorliegenden Art



sind nun die Kohlenstoffatome 2 und 4 vorwiegend positiviert; sie (bezw. das eine oder das andere) nehmen daher einen negativen Rest nicht koordinativ, sondern ionoid auf. Das Kohlenstoffatom 3 ist zwar auch etwas positiviert, (durch -O-) aber die Salzbeständigkeit hängt nicht von ihm ab, da das Proton nicht von ihm, sondern vom Sauerstoff aufgenommen wird; dort ist es sehr fest gebunden. Die Salzbeständigkeit derartiger Salze ist daher auch bemerkenswert groß, viel größer jedenfalls, als die der nicht hydroxylierten Benzoflaveniumsalze. Dieses zeigt sich zum Beispiel dadurch, daß sie sogar beim Erwärmen in Eisessig die gelbrote Farbe des Oxyflaveniumsalzes annehmen. Dasselbe ist der Fall, wenn man die heiße, rote Lösung des Aethylenoxyds in Alkohol oder Dioxan mit $MgCl_2$ versetzt, es tritt sofort Farbumschlag nach rotgelb ein.

Es sei bemerkt, daß die, durch die Arbeiten von W. Dilthey und Mitarbeitern[12] längst widerlegte, aber hier und da noch gebräuchliche Formulierung derartiger Salze als Oxoniumsalze mit positivem, vierwertigen Sauerstoff



in keiner Weise eine Erklärungsmöglichkeit für die Bildung eines als Base funktionierenden Aethylenoxyds bietet.

12) W. Dilthey u. F. Quint, J. pr. Chem. (2) 131, 1 (1931). — F. Quint u. W. Dilthey, J. pr. Chem. (2) XIX. Mitteil. über Pyreniumsalze, Ber. 64, 2082 (1936). — W. Dilthey u. W. Höschen, J. pr. Chem. (2) 138, 42 (1933).

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß solche Aethylenoxyde, die ein positiviertes Kohlenstoffatom enthalten

1. Säuren addieren können unter echter Farbsalzbildung, also Basen sind, und
2. bei Temperaturerhöhung Dreiringöffnung unter Herausbildung eines farbigen Dipols erleiden, während sich beim Erkalten unter Aethylenoxydringschluß die farblose Base zurückbildet. In beiden Fällen beruht die Farbe auf einem koordinativ ungesättigten, heteropolaren Kohlenstoffatom.

Experimenteller Teil.

ω-Acetoxy-acetophenon.

10 g ω-Chlor-acetophenon, welches man erhält, indem man in Acetophenon unter Belichtung und bei 100° Chlorgas bis zur berechneten Gewichtzunahme einleitet, werden in Eisessig mit der berechneten Menge entwässertem Kaliumacetat etwa 3 Stunden rückfließend gekocht. Zwischendurch wird vom gebildeten Kaliumchlorid abfiltriert und frisches Kaliumacetat zugegeben. Dann läßt man abkühlen und schüttelt mit Benzol und Wasser aus. Nach Trocknen der Benzollösung mit Calziumchlorid wird die Hauptmenge Benzol auf dem Wasserbad abdestilliert und die gelbrote Lösung mit Petroläther gefällt.

Nach halbtägigem Stehen unter Eiskühlung erhält man 7 g ω-Acetoxy-acetophenon vom Schmp. 49° in schönen, weißen Kristallen.

3-Oxy-8-methoxy-flavenium-perchlorat. (Formel I).

20 g Meta-methoxy-salicylaldehyd[13] und 22 g ω-Acetoxyacetophenon werden in möglichst wenig Eisessig gelöst. In diese Lösung wird trockene Salzsäure in nicht zu schnellem Strom eingeleitet.

Nach Sättigung wird das gebildete Chlorid vorsichtig mit Aether ausgefällt. Nach Waschen mit Aether und Petroläther erhält man das Produkt in orangeroten Kristallen vom Schmp. 126—127°. Ausbeute 15 g.

Das Perchlorat wird durch Kochen des Chlorids in Eisessiglösung oder Aufschlämmung mit etwas mehr als der äquivalenten Menge 70%iger Ueberchlorsäure dargestellt. Man kocht bis keine Salzsäurenebel mehr aus dem Kühler entweichen. Nach Waschen mit Aether erhält man rote Nadeln mit violettem Glanz vom Schmp. 214—215°. Ausbeute: 14 g Perchlorat aus 15 g Chlorid.

13) wurde von der Firma Th. Schuchhardt, Görlitz bezogen.

104,6 mg Subst.: 3,09 ccm n/10 $AgNO_3$ [13a]
$C_{16}H_{13}O_7Cl$ Ber. Cl 10,06
Gef. Cl 10,40

8,8′-Dimethoxy-4,4′-diflavylen-3,3′-oxyd. (Formel Ia).

14 g 3-Oxy-8-methoxy-flaveniumperchlorat werden in Essigsäureanhydrid, in dem das Gewicht des Perchlorates an entwässertem Kaliumacetat gelöst wurde, eine halbe Stunde gekocht. Es resultiert ein schwarzbraunes Produkt, das in Chloroform gelöst und filtriert wird. Die dunkelrote, grün fluoreszierende Lösung wird mit Methanol ausgefällt. Man erhält so ein dunkelrotes, in feinen Nadeln kristallisierendes Produkt, das nach zweimaligem Wiederlösen in Chloroform und Ausfällen mit Methanol den Schmp. 229,5° hat. Die Substanz ist halogenfrei.

27,2 mg Subst.: 78,9 mg CO_2; 12,3 mg H_2O
$C_{32}H_{22}O_5$. Ber. C 78,98 H 4,56
Gef. C 79,10 H 5,00

Ausbeute: 6 g Reinprodukt.

4′-Methoxy-ω-acetoxy-acetophenon.[14]

4′-Methoxy-ω-Chloracetophenon [14a] wird in Eisessiglösung mit der berechneten Menge Kaliumacetat 3 Stunden rückfließend gekocht, zwischendurch abfiltriert und frisches Kaliumacetat zugefügt. Man nimmt in Wasser und Benzol auf, trocknet die Benzollösung und destilliert das Benzol vollständig ab. Nach einigem Stehen in Eis kristallisiert das Produkt in groben, gelblich gefärbten Kristallen aus, die auf Ton getrocknet farblos werden und dann rein sind. Schmp. 59°.

3-Oxy-4′-methoxy-flavenium-perchlorat. (Formel II).

Ausgehend von 10 g orangerotem 3-Oxy-4′-methoxy-flaveniumchlorid, das analog dem vorausstehend beschriebenen Salz aus Salicylaldehyd und 4′-Methoxy-ω-acetoxy-acetophenon durch Kondensation mit gasförmiger Salzsäure in ätherischer Lösung dargestellt wird, erhält man das dem Chlorid entsprechende Perchlorat ebenfalls durch Kochen des Chlorids in Eisessig mit etwas mehr als der

13a) Die Halogentitrationen dieser Arbeit wurden potentiometrisch durchgeführt.
14) M. Tiefeneau, C. r. 150, 1181—84.
14a) Fr. Kunckell und Fr. Johannsen, Ber. 30, 1715 (1897).

äquivalenten Menge an 70%iger Ueberchlorsäure. Ausbeute 9 g Perchlorat. Rotbraune Nadeln vom Schmp. 196,5°

115 mg Subst.: 3,22 ccm n/10 $AgNO_3$
$C_{16}H_{13}O_7Cl$ Ber Cl 10,06
Gef. Cl 9,78

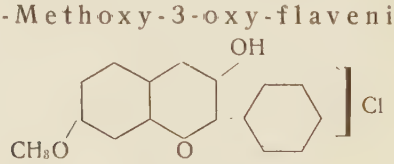
4''-4'''-Dimethoxy-4,4'-diflavylen-3,3'-oxyd. (Formel IIa).

9 g 3-Oxy-4'-methoxy-flavenium-perchlorat werden in einer Lösung von 9 g Kaliumacetat in 25 ccm Essigsäureanhydrid $^3/_4$ Stunde gekocht. Die dunkelviolette Färbung der Lösung geht nach kurzer Zeit in eine tief dunkelrote, gelbgrün fluoreszierende Lösung über, aus der sich 4,5 g braunschwarzes Rohprodukt abscheidet, das in Chloroform gelöst und mit Methanol zurückgefällt wird. Man muß das ausgefällte Produkt möglichst schnell absaugen, da es sich mit der Zeit in der Lösung zu einem schwarzen Produkt zersetzt.

Man erhält so ein tief rotes Produkt, das nach zweimaligem Umkristallisieren aus Chloroform-Methanol den Schmp. 203—205° hat. Die Substanz ist halogenfrei.

30,10 mg Subst.: 86,80 mg CO_2; 12,05 mg H_2O
$C_{32}H_{22}O_5$ Ber. C 78,98 H 4,56
Gef. C 78,65 H 4,48

7-Methoxy-3-oxy-flavenium-chlorid.



Die Darstellung des Salzes aus p-Methoxy-salicylaldehyd[15] und ω-Acetoxy-acetophenon nach obiger Methode und unter Zuhilfenahme verschiedener Lösungsmittel, wie Aether, Methanol, Aethanol, trockenem Essigester, ferner auch bei Variierung der Salzsäurekonzentrationen gelang nicht. Es bildeten sich immer nur schwarze, schmierige Produkte, aus denen sich das Chlorid nicht isolieren ließ. Auch wenn man sofort während der Reaktion die berechnete Menge Ueberchlorsäure zufügt, erhält man kein anderes Resultat.

5,6-Benzo-flavenium-perchlorat. (Formel III; X=ClO'_4).

30 g 2-Oxy-1-naphtaldehyd[16] und 32 g ω-Acetoxy-acetophenon

15) Friedländer 9, 1129 (1908—1910).
16) M. R. Fosse, Bull. (III.) 25, 373.

werden in möglichst wenig Methanol, dem einige Tropfen Acetanhydrid beigefügt werden, gelöst. In die Lösung wird unter Eiskühlung ein ziemlich rascher Strom trockener Salzsäure bis zur vollständigen Sättigung eingeleitet. Schon bei annähernder Sättigung fällt das Chlorid in gelbroten, groben Kristallnadeln aus. Man läßt noch einige Zeit stehen, und filtriert dann die Kristallmasse ab. Nach gründlichem Waschen mit Methanol und Petroläther oder nach Umkristallisation aus heißem Nitrobenzol, trocknet man bei 100° und erhält etwa 75 g Chlorid von Schmp. 206—207°.

Das Chlorid wird wie üblich in die ziegelroten Nadeln des entsprechenden Perchlorates überführt. Ausbeute: Aus 70 g Chlorid erhält man 75 g 5,6-Benzo-flavenium-perchlorat. Nach Umkristallisieren aus heißem Nitrobenzol, oder einfacher nach Waschen mit Eisessig, Methanol und Petroläther liegt der Schmelzpunkt bei 258°.

100,4 mg Subst.: 2,655 ccm n/10 $AgNO_3$
$C_{19}H_{13}O_6Cl$ Ber. Cl 9,53
Gef. Cl 9,42

2,3-oder 3,4-Oxido-5,6-benzo-flaven. (Formel Va oder Vb).

Man löst 10 g entwässertes Kaliumacetat in etwa 250 ccm Acetanhydrid. Die heiße Lösung darf beim Abkühlen das Kaliumacetat nicht ausscheiden. Zu der Lösung, die man auf Zimmertemperatur abkühlen läßt, gibt man unter kräftigem Turbinieren allmählich 10 g fein pulverisiertes 3-Oxy-5,6-benzo-flavenium-perchlorat hinzu. Die ziegelrote Farbe des Perchlorates schlägt fast augenblicklich in eine rosarote bis tiefer rote Färbung um. Man rührt noch eine halbe Stunde kräftig weiter und saugt den gebildeten Kristallbrei ab.

Man erhält so ein intensiv rotes Rohprodukt, dessen Farbe jedoch in kurzer Zeit immer mehr verblaßt. Nach etwa einer halben Stunde, gleichgültig in welcher Atmosphäre, am Licht oder im Dunkeln, hat sich die ganze Masse gelbstichig rosa verfärbt. Diese Färbung geht dann auch nach längerer Zeit nicht mehr weiter zurück.

Man erhält aus obigem Ansatz etwa 5 g Rohprodukt.

Dieses Rohprodukt wird nun aus sehr viel Toluol, am besten durch heiße Extraktion, umkristallisiert. Es resultiert ein weißes Produkt, das in schönen, langen Nadeln kristallisiert. Der Schmelzpunkt liegt je nach der Art des Erhitzens zwischen 270° und 275°. Der Körper hat die Eigenschaft, sich in der Wärme in allen Lösungsmitteln rot bis rotviolett zu färben. Beim Abkühlen werden die Lösungen wieder fast völlig farblos, um sich bei wiederholtem

Erwärmen wieder rot zu färben, ein Spiel, das man etwa 30 mal wiederholen kann. Dann bemerkt man eine langsam fortschreitende Zersetzung. Etwas schneller vollzieht sich diese Zersetzung, wenn man in die heiße toluolische Lösung Sauerstoff einleitet. Man bemerkt dann nach etwa 5 Minuten eine beginnende, grünlich braune Verfärbung der Lösung.

In Eisessig hat der Körper eine rotgelbe Salzfarbe (Flaveniumsalz), die beim Abkühlen nicht wesentlich zurückgeht. Ebenfalls reagiert das Aethylenoxyd mit Pyridin und Piperidin (vgl. weiter unten). In letzterem tritt die rote Farbe beim Erhitzen nicht auf.

Mit konz. Schwefelsäure zeigt der Körper eine orangegelbe Halochromie mit intensiver hellgrüner Fluoreszenz; gut löslich ist er nur in Nitrobenzol. Mäßig löslich in Toluol und Dioxan. Mit methanolischer Natronlauge reagiert das Aethylenoxyd nicht.

4,420 mg Subst.:	13,570 mg CO_2;	1,82 mg H_2O [17]
$C_{19}H_{12}O_2$	Ber. C 83,82	H 4,41
	Gef. C 83,70	H 4,60
43,72 mg Subst.:	134,46 mg CO_2;	18,80 mg H_2O [18]
	Gef. C 83,80	H 4,80

Die Molekulargewichtbestimmungen wurden in der Wärme mit Kampher nach Rast-Barger und kryoskopisch in Nitrobenzol ausgeführt. Es zeigte sich jedoch, daß die Kamphermethode versagt. Anscheinend geht das Aethylenoxyd mit Kampher eine Verbindung ein, die ein zu hohes Molekulargewicht vortäuscht.

mg Substanz	g Lösgs.mittel	Depress.	M (gef.)
85,9	22,55 $H_6H_5NO_2$	0,093°	282
141,6	„	0,169°	256
193,2	„	0,207°	285

Die Substanz ist halogenfrei.

Derivate des Aethylenoxyds mit Brom und Jod.

Beim Kochen des Aethylenoxyds mit Brom oder Jod in Eisessiglösung entsteht mit Jod ein violett-schwarzes, mit Brom ein leuchtend orangegelbes Produkt; nur der Bromkörper konnte aus der Lösung kristallin erhalten werden. Er hat den Schmp. 195°. Jedoch spaltet er beim Stehen schnell Brom ab. Die Analysen, die sowohl nach Carius, als auch potentiometrisch durchgeführt wurden, ergaben nur ungenaue, zwischen 38% und 44% Br schwankende Werte.

17) Die Mikroanalysen dieser Arbeit wurden von Dr. A. Schöller, Berlin, angefertigt.

18) Analyse von Dipl. chem. Saure, Bonn.

Perchlorat.

Beim Kochen des Aethylenoxyds mit überschüssiger 70%iger Ueberchlorsäure resultiert ein orangeroter Körper, der mit dem ursprünglichen Benzo-flaveniumperchlorat keine Schmelzpunktdepression gibt; Schmp. 258°.

99,9 mg Subst.: 2,80 ccm n/10 $AgNO_3$
Ber. Cl 9,58
Gef. Cl 9,90

Pikrat.

Durch Kochen einer Eisessiglösung des Aethylenoxyds mit Pikrinsäure erhält man ein leuchtend orangerotes Pikret in langen, feinen Nadeln. Schmp. 210°.

7,35 mg Subst.: 0,542 ccm N_2 (20°, 762 mm).
$C_{25}H_{14}O_8N_8$ Ber. N 8,69
Gef. N 8,61

Derselbe Körper resultiert, wenn das ursprüngliche Benzo-flavenium-chlorid in Eisessiglösung mit Pikrinsäure gekocht wird. Nach Umkristallisieren aus Eisessig hat er den Schm. 210°, und gibt keine Schmelzpunktdepression mit obigem Pikrat.

Dinitro-phenylhydrazon.
(Formel Vc).

Kocht man das Aethylenoxyd während 10 Min. mit Dinitrophenylhydrazin in Eisessiglösung, so scheidet sich ein schön orangegelbes Produkt in langen Nadeln ab. Nach Umkristallisieren aus Pyridin hat es den Schmp. 316°; gut löslich nur in Nitrobenzol und Tetrachloraethan. Sehr schwer löslich in den sonst üblichen, organischen Lösungsmitteln.

Mit konzentrierter Schwefelsäure keine Halochromie; mit methanolischer Natronlauge tritt eine schön rotviolette Färbung auf.

5,561 mg Subst.: 13,535 mg CO_2; 1,790 mg H_2O
$C_{25}H_{16}O_5N_4$ Ber.: C 66,31 H 3,60
Gef.: C 66,38 H 3,60
50,2 mg Subst.: 5,50 ccm N_2 (21°, 754 mm)
Ber.: N 12,36
Gef.: N 12,30

Die ebullioskopisch durchgeführte Mol. gew. best. ergab

23,00 mg Subst.: 5,3451 g Pyridin; Kp. 2,905°
Ber.: M 453,16
Gef.: M 428,00

Beim Kochen einer Lösung des Benzo-flavenium-perchlorates in Eisessig mit Dinitrophenylhydrazin erhält man denselben Körper, wie er aus dem Aethylenoxyd gewonnen wird. Die beiden Produkte geben keine Schmelzpunktdepression miteinander; die Halochromieerscheinung ist dieselbe.

Addukte des Aethylenoxyds.

Ammoniak.

Leitet man in die toluolische, kalte Lösung des Aethylenoxyds gasförmiges Ammoniak ein, so scheidet sich alsbald ein gelatinöser Körper ab, der bei einigem Stehen in Lösung wieder verschwindet, während die überstehende Lösung sich rot färbt. Der Körper konnte nicht kristallin isoliert werden.

Pyridin und Piperidin.

Löst man das Aethylenoxyd bei Zimmertemperatur in Pyridin oder Piperidin und fällt mit Eiswasser aus, so erhält man einen farblosen Körper, der jedoch bei diesem Aethylenoxyd nicht kristallin zu erhalten war. Die Prüfung auf Stickstoff verlief in beiden Fällen positiv. In toluolischer Lösung erhitzt, tritt sowohl bei dem Ammoniakaddukt, wie auch bei den beiden anderen Addukten wieder die rote Farbe des Aethylenoxyds bezw. des entsprechenden Radikals auf.

Benzoylchlorid.

Gibt man zu der heißen oder kalten toluolischen Lösung des Aethylenoxyds einige ccm Benzoylchlorid, so scheiden sich nach einigen Minuten bei Eiskühlung gelbe Kristalle ab, die abgesaugt und in Eisessiglösung mit Ueberchlorsäure bis zum Verschwinden der Salzsäurenebel gekocht werden. Das so erhaltene Perchlorat kann aus Nitrobenzol umkristallisiert werden und hat dann den Schmp. 258°. Es gibt mit Kaliumacetat in Acetanhydridlösung turbiniert das ursprüngliche Aethylenoxyd zurück, denn nach Umkristallisation aus Toluol-Nitrobenzol schmilzt es bei 270° und gibt mit dem Ausgangsaethylenoxyd keine Schmelzpunktdepression, sodaß man annehmen muß, daß hier nur eine Salzsäurewirkung des Benzoylchlorids zustandegekommen ist.

Reduktion des Aethylenoxyds in Eisessig. (Formel Vf).

Zu der heißen, rotgelben Eisessiglösung von 5 g des Aethylenoxyds, gibt man einige Spatelspitzen Zinkstaub. Es tritt sofort eine Entfärbung der roten Lösung ein. Man kocht unter Zinkzugabe

noch kurze Zeit, und gießt dann unter Turbinieren heiß in Wasser. Der entstandene weiße Niederschlag wird abfiltriert, getrocknet und entweder aus sehr wenig Toluol, oder besser aus Benzol, dem man Petroläther zugibt, umkristallisiert. Weiße Nadeln vom Schmp. 193°.

Mit konz. Schwefelsäure gibt das Produkt eine sehr intensive Halochromie von blutrot-violetter Farbe. Noch geringste Spuren Substanz, in fester oder gelöster Form geben diese Färbung. In den üblichen organischen Lösungsmitteln löst sich der Körper leicht; in kalte Natronlauge geht er mit gelber Farbe. Beim Ansäuern dieser kalt hergestellten Lösung erhält man den Körper vom Schmp. 193° wieder zurück. Ausbeute aus obigem Ansatz etwa 2,6 g.

4,843 mg Subst.:	13,855 mg CO_2;	2,40 mg H_2O
$C_{19}H_{16}O_3$	Ber. C 78,10	H 5,48
	Gef. C 78,02	H 5,54

Die Molekulargewichtbestimmung wurde in Benzol und Nitrobenzol durchgeführt und ergab folgende Werte:

90,6 mg, 59,3 mg Subst.
32,503 g $C_6H_5NO_2$, 33,645 g C_6H_6
0,070°, 0,030° Depression
M Ber. 292
M Gef. 274,4; 298,0

Die Substanz ist halogenfrei.

Reduktion in Ameisensäure. (Formel Vd oder Ve).

Die Reduktion in Ameisensäure, die analog derjenigen in Eisessig ausgeführt wird, führt zu einem Produkt, das aus Alkohol umkristallisiert den Schmp. 137—138° hat. Es bildet sehr gut kristallisierende, weiße, lange Nadeln, die in den üblichen organischen Lösungsmitteln löslich sind. Das Produkt löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Fluoreszenz und allmählich braunrot werdender Halochromie. Mit methanolischer Natronlauge erhält man eine gelbgrüne Lösung.

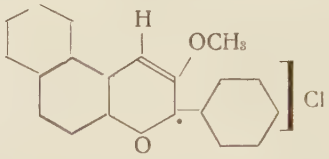
5,030 mg Subst.:	15,355 mg CO_2;	2,310 mg H_2O
$C_{19}H_{14}O_2$	Ber. C 83,21	H 5,15
	Gef. C 83,26	H 5,14

Die kryoskopische Mol. gew. best. in Benzol ergab folgende Werte:

22,684 g Benzol
99,3 mg, 91,4 mg, 96,4 mg Subst.
0,105°, 0,188°, 0,275° Depression
Ber. M 274
Gef. M 211,4; 226,8; 233,4

Bei einer ebensolchen Reduktion des ursprünglichen Benzo-flaveniumperchlorates mit Zink/Eisessig erhält man denselben Körper (keine Schmp.-Depression; dieselbe Halochromie).

3-Methoxy-5,6-benzoflavenium-chlorid.



5 g 2-Oxy-1-naphtaldehyd und 5 g ω-Methoxy-acetophenon werden in ätherischer Lösung wie üblich mit Salzsäure kondensiert. Es resultiert ein gelbrotes Chlorid, das aus Nitrobenzol umkristallisiert den Schmp. 130—132° hat.

99,5 mg Subst.:	44,5 mg AgCl
$C_{20}H_{15}O_2Cl$	Ber. Cl 11,01
	Gef. Cl 11,06

Ausbeute aus obigem Ansatz etwa 11 g Rohprodukt.

Das entsprechende Perchlorat wird aus dem Chlorid wie üblich in Eisessig mit 70%iger Ueberchlorsäure dargestellt. Es hat nach Umkristallisation aus Nitrobenzol den Schmp. 253—254°. Es gelang nach der üblichen Arbeitsmethode weder ein Aethylenoxyd, noch ein Diflavylenoxyd darzustellen.

ω-Acetoxy-4-Bromacetophenon.

ω-Chlor-4-Bromacetophenon[20] wird nach Friedel-Craffts aus Chloracetylchlorid und Brombenzol in Schwefelkohlenstofflösung dargestellt. Das entstandene Rohprodukt wird in Eisessig mit entwässertem Kaliumacetat acetyliert, mit Wasser ausgefällt und aus Alkohol umkristallisiert. Schmp. 80°.

29,97 mg Subst.:	51,01 mg CO_2;	9,40 mg H_2O[21]
	Ber. C 46,67	H 3,53
	Gef. C 46,42	H 3,51

4'-Brom-3-oxy-5,6-benzo-flavenium-perchlorat.
(Formel VI a oder b; X=ClO_4).

17,2 g 2-Oxy-1-naphtaldehyd und 25,7 g ω-Acetoxy-4-Bromacetophenon werden in möglichst wenig Methanol gelöst und mit Salzsäure wie oben kondensiert. Man erhält so 36—37 g dunkelrotes

20) s. Bem. 1), S. 37.
21) Analyse von cand. chem. Henke, Bonn.

Rohprodukt, aus dem man durch Umkristallisation aus Nitrobenzol das reine Chlorid in rotgelben Nadelbüscheln vom Schmp. 238—239° erhält.

Das Chlorid wird wie üblich in das Perchlorat überführt. Man erhält so aus obigem Ansatz 30 g Perchlorat, das nach Umkristallisation aus Nitrobenzol den Schmp. 330° hat. Rotgelbe Nadeln, die mit konz. Schwefelsäure eine gelbe Halochromie mit grüner Fluoreszenz geben.

101 mg Subst.:	30,7 mg $KClO_4$	
$C_{19}H_{12}O_6BrCl$	Ber. $KClO_4$	30,76%
	Gef. $KClO_4$	30,30%

2,3- oder 3,4-Oxido-5,6-benzo-4'-brom-flaven.
(Formel VIIa oder b).

20 g 4'-Brom-3-oxy-5,6-benzo-flaveniumperchlorat werden nach Zusatz von 20 g Kaliumacetat in einer Mischung von Eisessig und Acetanhydrid kalt turbiniert. Die Farbe des Perchlorates geht sofort in ein blasses Rosa über. Nachdem noch eine halbe Stunde weiter gerührt wurde, saugt man das entstandene Aethylenoxyd ab und kristallisiert aus Toluol um. Ausbeute: 16 g Rohprodukt.

Man erhält so ein zartrosa gefärbtes Reinprodukt vom Schmp. 281°. Der Körper zeigt dieselben Eigenschaften wie das vorige Aethylenoxyd. Beim Erhitzen in Lösung ändert er seine Farbe in tief violettrot, um beim Abkühlen wieder fast farblos zu werden. Löslich in Toluol, Nitrobenzol, Dioxan. Die Halochromie mit Schwefelsäure ist orangerot mit hellgrüner Fluoreszenz. In Eisessig löslich mit roter Salzfarbe. Bei längerer Belichtung mit direktem Sonnenlicht wird der Körper ganz farblos.

29,25 mg Subst.:	69,58 mg CO_2;	8,53 mg H_2O [22]
$C_{19}H_{11}O_2Br$.	Ber. C 64,96	H 3,16
	Gef. C 64,88	H 3,26

Die Molekulargewichtbestimmung wurde kryoskopisch in Nitrobenzol durchgeführt.

mg Substanz	g Lösgs.mittel	Depress.	M (Gef.)
88,8	25,291	0,070°	345,6
95,7	24,728	0,083°	321,0
69,5	17,314	0,079°	350,0
Ber. M 351,00			

Reduktion des Brom-flavens in Eisessig.

Genau wie beim nicht bromierten Aethylenoxyd reduziert man die heiße Eisessiglösung mit Zinkstaub, gießt in Wasser und kristallisiert aus Toluol. Schmp. 190,5° (rote Schmelze). Halochromie

22) Analyse von cand. chem. Vogel, Bonn.

mit Schwefelsäure: sehr intensiv, tief violett-rot; bei längerem Stehen blauviolett werdend. In Natronlauge mit gelber Farbe löslich; beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure bildet sich das ursprüngliche Produkt vom Schmp. 190,5° wieder zurück.

4,305 mg Subst.:	9,805 mg CO_2;	1,590 mg H_2O
	Ber. C 61,62	H 4,05
	Gef. C 62,12	H 4,13

Reduktion des Brom-flavens in Ameisensäure.

Die Reduktion wird ebenfalls wie oben durchgeführt. Nach Umkristallisation aus Alkohol kommt ein in langen, weißen Nadeln kristallisierender Körper vom Schmp. 169—170°. Die Halochromie mit Schwefelsäure ist grünlich, nach einiger Zeit rot werdend. Auch hier ergibt das in Eisessig mit Zinkstaub reduzierte 4'-Brom-benzoflavenium-perchlorat dasselbe Reduktionsprodukt, wie das in Ameisensäure und Zink reduzierte Aethylenoxyd.

5,293 mg Subst.:	12,515 mg CO_2;	1,740 mg H_2O
$C_{19}H_{13}O_2Br$.	Ber. C 64,58	H 3,71
	Gef. C 64,49	H 3,67.

Pyridin Addukt des Oxido-4'-brom-5,6-benzoflavens.
(Formel VIIc).

Wird das aus Toluol erhaltene rosafarbige Produkt aus Pyridin unter Zusatz von Methanol umkristallisiert, so erhält man einen in langen, weißen Nadeln kommenden Körper, der mit Petroläther gut gewaschen wird und an der Luft oder bei höchstens 50° getrocknet wird. Schmp. 256°. Die qualitative Prüfung auf Stickstoff fällt positiv aus. Das Produkt ist in kaltem Benzol löslich. Beim Erhitzen in Toluol färbt sich die ursprünglich farblose Lösung nach etwa 5 Minuten Kochen wieder intensiv rotviolett, um beim Erkalten wieder zu verblassen. Mit Ueberchlorsäure bildet sich ein Perchlorat, das mit dem entsprechenden Benzo-flavenium-perchlorat keine Schmelzpunktdepression ergibt.

89,3 mg Subst.:	2,64 ccm N_2 (758 mm, 23°)[23]
$C_{24}H_{15}O_2NBr$.	Ber. N 3,25
	Gef. N 3,41

Die Molekulargewichtbestimmung in Nitrobenzol ergab folgende Werte:

90,2, 62,3, 61,8 mg Subst.
20,758 g $C_6H_5NO_2$
0,050°, 0,080°, 0,128° Depression.
Ber. M 430,9.
Gef. M 438, 465, 409.

23) Analyse von cand. chem. Stein, Bonn.

Piperidin Addukt des Oxido-4'-brom-5,6-benzoflaven. (Formel VIId).

Wird das 4'-Brom-Aethylenoxyd kalt in Piperidin gelöst, mit Eis ausgefällt, wieder in Aether gelöst und mit Petroläther zurückgefällt, so erhält man ein weißes Produkt, welches stickstoffhaltig ist, sich jedoch nicht kristallisieren läßt. Bei mehrmaligem Auflösen und Zurückfällen verliert das Produkt seinen Stickstoff und geht in das schwer lösliche Aethylenoxyd über. Es wurde jedoch eine Analyse des zweimal umgefällten Produktes vorgenommen.

6,69 mg Subst.: 0,205 ccm N_2 (760 mm, 24°)
$C_{24}H_{22}O_2NBr$. Ber. N 3,21
Gef. N 3,52

Dinitro-phenylhydrazon. (Formel VIIe).

Zwei Gramm des bromierten Aethylenoxyds werden in Eisessig gelöst und mit 1,6 g 1,4-Dinitro-phenylhydrazin 10 Minuten am Rückflußkühler gekocht. Es scheidet sich schon während des Kochens ein schön kristallines Produkt in langen, gelben Nadeln ab. Nach Umkristallisieren aus Pyridin hat das Produkt den Schmp. 282°.

2,90 mg Subst.: 2,65 ccm N_2 (759 mm, 20°)
$C_{25}H_{16}O_5N_4Br$. Ber. N 10,53
Gef. N 10,65

Lebenslauf.

Am 4. November 1912 wurde ich, Alfred Ruete, als Sohn des Privatdozenten, jetzigen Professor Dr. med. Alfred Ruete und seiner Ehefrau Margarita geb. Bohnstedt in Bonn geboren. Ich bin evangelischer Konfession und arischer Abstammung.

Ab Ostern 1919 besuchte ich die Grundschule und dann das Gymnasium Philippinum in Marburg (L.), und erhielt Ostern 1932 das Reifezeugnis.

Im Sommer 1932 immatrikulierte ich mich an der Universität Königsberg, dann in München, wo ich Turnphilologie, Mathematik und Physik belegte.

Im Sommersemester 1933 begann ich in Marburg das chemische Studium und legte dort im Sommer 1935 das erste, im Sommer 1937 das zweite chemische Verbandsexamen ab.

Im November 1937 begann ich in Bonn mit der vorliegenden Arbeit, die ich Anfang August 1939 beendete.